

電気化学ゼーベック係数における有機分子の添加効果

organic solvent effect on electrochemical Seebeck coefficient of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

筑波大数物科^{1,2}, 筑波大数物系³, 筑波大 TREMS⁴

○井上 大¹, 福住 勇矢², 守友 浩^{3,4}

Grad. Sch. Pre and Appl. Sci., Univ. Tsukuba¹,

Fac. Pre and Appl. Sci., Univ. Tsukuba³, TREMS, Univ. Tsukuba⁴,

○Dai Inoue¹, Yuya Fukuzumi², Yutaka Moritomo^{3,4}

E-mail: s1920201@s.tsukuba.ac.jp

電気化学ゼーベック係数 ($\alpha = dE/dT$, T , E は電極温度、酸化還元ポテンシャル) を利用した熱セルはエネルギーハーベスト・デバイスの一つである。 α は熱効率 η を支配する重要なパラメーターである。近年、Duan らは $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 水溶液に $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ 、 CH_6ClN_3 を添加し、 α を増大させた。^[1] 本研究では、有機分子の添加が $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 水溶液の α に及ぼす効果を系統的に調べた。

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1mmol と $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1mmol を含む水溶液に、有機分子をモル分率 9% で添加した。有機分子は、メタノール (MeOH)、エタノール (EtOH)、プロパノール (PrOH)、t-ブタノール (t-BuOH)、エチレングリコール (EG)、グリセリン (glycerin)、アセトン (acetone)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、ジメチルホルムアミド (DMF)、ピリジン (pyridine)、1,4-ジオキサン (1,4-dioxane)、テトラヒドロフラン (THF)、ジメトキシエタン (DME) の 13 種類である。正極と負極を独立に制御できる測定用電池セルに水溶液を注ぎ、電極間の温度差 (ΔT) に対して生じる起電力 (ΔE) を測定した。

図 1 に、起電力の温度依存性を示す。(a)、(b)、(c) は、それぞれ、アルコール、ケトン、エーテル分子を添加したデータである。全ての溶液において、 ΔE は、 ΔT に比例して変化した。傾き

から、 α を決定した。なお、有機分子の添加されていない水溶液における係数 (α_0 : 図 1 点線) は、 -1.50 mV/K である。

図 2 に、有機分子の添加が α に与える効果 $\Delta\alpha (= \alpha - \alpha_0)$ を有機分子のモル体積 V に対してプロットした。EG と glycerin を除く 11 種類の有機分子において、 $\Delta\alpha$ は V にスケールした。これは、有機分子が $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 周囲に存在する水分子と、 V に比例して置き換わるため、と解釈した。

[1] Jiangjiang Duan et al., Nat. Commun. 9, 5146 (2018).

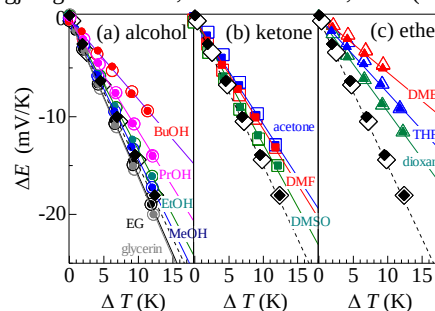


図 1: 起電力 (ΔE) の温度差 (ΔT) 依存性。破線は有機分子を添加していない水溶液の係数 (α_0) を示す。

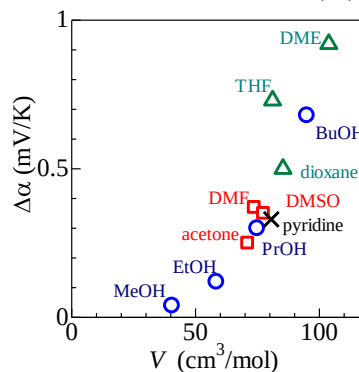


図 2: $\Delta\alpha$ のモル体積 V 依存性。